

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Select d.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All

✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Fr

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012533701 **Image available**

WPI Acc No: 1999-339807/199929

XRAM Acc No: C99-100092

Hair dye compositions containing pyrazolo-azole derivatives

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA); MAUBRU M (MAUB-I); VIDAL L (VIDA-I)

Inventor: MAUBRU M; VIDAL L

Number of Countries: 028 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 923929	A1	19990623	EP 98402939	A	19981125	199929 B
FR 2772379	A1	19990618	FR 9715947	A	19971216	199931
CA 2255206	A1	19990616	CA 2255206	A	19981215	199949
JP 11263790	A	19990928	JP 98356792	A	19981215	199952
JP 3135536	B2	20010219	JP 98356792	A	19981215	200112
US 20020007520	A1	20020124	US 98212578	A	19981216	200210
US 6379397	B2	20020430	US 98212578	A	19981216	200235
US 20020152558	A1	20021024	US 98212578	A	19981216	200273
			US 200291492	A	20020307	

Priority Applications (No Type Date): FR 9715947 A 19971216

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 923929	A1	F	39	A61K-007/13	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT					
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
FR 2772379	A1			C07D-487/04	
CA 2255206	A1	F		C07D-487/04	
JP 11263790	A		32	C07D-487/04	
JP 3135536	B2		32	C07D-487/04	Previous Publ. patent JP 11263790
US 20020007520	A1			A61K-007/13	
US 6379397	B2			A61K-007/13	
US 20020152558	A1			A61K-007/13	Div ex application US 98212578
					Div ex patent US 6379397

Abstract (Basic): EP 923929 A1

NOVELTY - Hair dye compositions containing pyrazolo-azole compounds of formula (I) as oxidation base.

DETAILED DESCRIPTION - Composition for oxidation dyeing of keratinic fibers, especially human hair comprises at least one pyrazolo-azole compound of formula (I) and/or its acid addition salt in a suitable medium:

R1=H; 1-20C alkyl, aryl (such as phenyl or naphthyl) or a 5- or 6-membered heterocyclic group containing at least one N, O or S (such as pyridyl, quinolyl, pyrrolyl, morpholinyl, furanyl, tetrahydrofuranyl, pyrazolyl, triazolyl, tetrazolyl, thiazolyl, oxazolyl, imidazolyl or thiadiazolyl) each optionally substituted by 1 or 2 R; if R1=1-4 C alkyl or a 5- or 6-membered heterocycle then it may bound to the C atom of the pyrazole ring by way of an intermediate -O-, -NH- or -S- group; R1 may also be halo (Br, Cl or F); acyl; sulfonyl; sulfinyl; phosphoryl; carbamoyl; sulfamoyl; CN; siloxy; NH2; acylamino; acyloxy; carbamoyloxy; sulfonamido; imido; ureido; sulfamoylamino; alkoxy(C1-C4)carbonylamino; aryloxy carbonylamino; alkoxy(C1-C4)carbonyl; aryloxy carbonyl; carboxyl or OH;

R=halo, NO2, CN, OH, alkoxy, aryloxy, NH2, alkylamino, acylamino,

carbamoyl, sulfonamido, sulfamoyl, imido, alkylthio, arylthio, aryl
(such as phenyl or naphthyl), alkoxy-1-4C carbonyl or acyl;

R2=H; 1-4C alkyl; 1-4C monohydroxyalkyl; 2-4C polyhydroxy; 1-4C
aminoalkyl; $-(CH_2)_p-X-(CH_2)_qOR'$; alkoxy-1-4C alkyl with 2-4 C; or
di-alkyl-1-4C aminoalkyl with 1-4C;

Za-Zc=N-, -C(R3)- or -C(R4)- ;

R3, R4=as R1; or

R3 + R4=optionally substituted aryl group such as phenyl;

p=1-3;

R', R''=H or Me;

X=O or NR''.

provided that at least one of Za-Zc is other than a C atom;

INDEPENDENT CLAIMS are included covering:

(1) a procedure for dyeing hair using a dye composition including
an oxidation base (I); and

(2) a hair dyeing kit having one compartment containing a
tinctorial composition as claimed and a second compartment containing
an oxidizing agent which is mixed in when required for use.

USE - In preparations for permanent dyeing of human hair.

ADVANTAGE - The oxidation bases (I) have high chemical stability
and have a favorable toxicity profile. They are used in oxidation hair
dye preparations which give strong permanent colors on human hair
including white hair. The dye preparations give uniform dyeing of the
whole length of the hair fiber from root to tip even on sensitized hair
and the colors produced are resistant to light, weathering, washing,
permanent waving, perspiration and rubbing.

pp: 39 DwgNo 0/0

Title Terms: HAIR; DYE; COMPOSITION; CONTAIN; PYRAZOLO; AZOLE; DERIVATIVE

Derwent Class: D21; E13; E23; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13; C07D-487/04

International Patent Class (Additional): C07D-231-00; C07D-249-00;

C07D-487/04; C07D-257-00; C07D-235-00; C07D-233-24

File Segment: GPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	<input type="button" value="Format"/>
					<input type="button" value="Free"/>

© 2003 The Dialog Corporation

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-263790

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

C07D487/04

C07D487/04

A61K 7/13

(21)Application number : 10-356792

(71)Applicant : L'OREAL SA

(22)Date of filing : 15.12.1998

(72)Inventor : VIDAL LAURENT
MAUBRU MIREILLE

(30)Priority

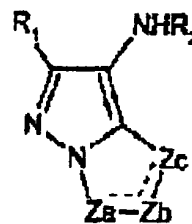
Priority number : 97 9715947 Priority date : 16.12.1997 Priority country : FR

(54) COMPOSITION CONTAINING PYRAZOLOAZOLE AND USED FOR DYEING KERATIN FIBER, ITS USE AS OXIDIZING BASE ON DYEING, AND NEW PYRAZOLOAZOLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition exhibiting excellent chemical stability and an excellent toxicological profile in preparations, producing a strong color having one of various hues and useful for oxidatively dyeing keratin fibers, especially human hair, etc., by compounding a specific compound in a medium suitable for the dyeing.

SOLUTION: This composition contains at least a pyrazoloazole compound of the formula {R₁ is H, a (substituted) 1-20C alkyl or the like; R₂ is H, a 1-4C alkyl, a 1-4C monohydroxyalkyl or the like; Z_a, Z_b and Z_c are each mutually independently N or C carrying R₃ or R₄ [R₃ and R₄ are each a (substituted) aromatic ring]} and/or the acid adduct of at least one of the pyrazoloazole compound of the formula, preferably 7-amino-2-methylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4- triazole, etc., as an oxidizing base. The compound of the formula is preferably contained in an amount of 0.0005-12 wt.% based on the total amount of the dyeing composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the

甲第 / 号証

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-263790

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int. Cl.⁶
C07D487/04
A61K 7/13

識別記号
136
139

F 1
C07D487/04
A61K 7/13

136
139



審査請求 有 請求項の数30 O L (全32頁)

(21) 出願番号 特願平10-356792

(22) 出願日 平成10年(1998) 12月15日

(31) 優先権主張番号 9 7 1 5 9 4 7

(32) 優先日 1997年12月16日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 ローラン・ヴィダル

フランス・75013・パリ・リュ・ドゥ・リ

ュンジ・7

(72) 発明者 ミレーユ・モブリュ

フランス・78400・シャトー・アヴニュ・

デブレメニル・7

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外9名)

(54) 【発明の名称】 ビラゾロアゾールを含むケラチン繊維の染色のための組成物、染色における酸化塩基としてのその使用、及び新規なビラゾロアゾール

(57) 【要約】

【課題】 毒物学的な欠点がなく、光等の外部要因に耐性を有し、望ましい強さで非選択的な着色を可能にするケラチン繊維のための染色組成物を提供する。

【解決手段】 染色に適した媒体中に、酸化塩基として、所定のビラゾロアゾール化合物及び/またはその酸との付加塩を含む染色組成物を調製する。

(2)

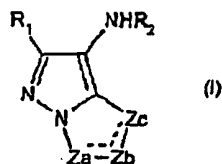
特開平11-263790

[特許請求の範囲]

[請求項1] ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための組成物において、染色に適した媒体中に、

・酸化塩基として、少なくとも一の化学式 (I) :

[化1]



[式中、R₁が水素原子；直鎖または分枝状のC₁-C₄アルキル基で、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アシルアミノ、カルバモイル、スルホンアミド、スルファモイル、イミド、アルキルチオ、アリールチオ、アリール、例えばフェニルまたはナフチル、(C₁-C₄)アルコキシカルボニルまたはアシルからなる群より選択される1または2のR₂基に任意に置換されてなる基；アリール基（例えばフェニルまたはナフチル）で上記の1または2のR₂基に任意に置換されてなる基；少なくとも一の窒素、酸素または硫黄原子を有する5員または6員の複素環（例えば、ピリジル、キノリル、ピロリル、モルフォリル、フラニル、テトラヒドロフラニル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリルまたはチアジアゾリル）であって、前記複素環は上記の1または2のR₂基に任意に置換されてなるもの；を表し、R₁がC₁-C₄アルキル基、アリール基または5員または6員の複素環（上記のもの）を示す場合、これは酸素、窒素または硫黄原子を介してピラゾール核の炭素原子に結合可能であり（この場合、R₁はXR₁で、X=O、NHまたはS）；R₁はさらに、ハロゲン原子（例えば臭素、塩素またはフッ素）；アシル基；スルホニル基；スルフィニル基；ホスホニル基；カルバモイル基；スルファモイル基；シアノ基；シロキシ基；アミノ基；アシルアミノ基；アシルオキシ基；カルバモイルオキシ基；スルホンアミド基；イミド基；ウレイド基；スルファモイルアミノ基；(C₁-C₄)アルコキシカルボニルアミノ基；アリールオキシカルボニルアミノ基；(C₁-C₄)アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルボキシル基；またはヒドロキシル基；を表し、

・R₂が水素原子；C₁-C₄アルキル基；C₁-C₄モノヒドロキシアルキル基；C₁-C₄ポリヒドロキシアルキル基；C₁-C₄アミノアルキル基；(CH₂)₂-X-(CH₂)₂OR'基でp及びqが同一または相違する1から3の整数であり、R'が水素原子またはメチル基を表し、Xが酸素原子またはNR''基でR''が水素原子またはメチル基を表すもの；(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル基；またはジ(C₁-C₄)アルキルアミノ(C₁-C₄)アルキル基；を表し；

・Z₁、Z₂及びZ₃基は、互いに独立にR₁またはR₂を担持する窒素原子または炭素原子を表し、R₁及びR₂はR₁基について示したものと同様の意味を有し；Z₁、Z₂及びZ₃基の少なくとも一が炭素原子以外であることを条件とし；R₁及びR₂はまた、共に置換又は無置換の芳香環、例えばフェニル基を形成可能である]のピラゾロアゾール化合物及び/または少なくとも一のその酸との付加塩を含むことを特徴とする組成物。

・Z₁、Z₂及びZ₃基は、互いに独立にR₁またはR₂を担持する窒素原子または炭素原子を表し、R₁及びR₂はR₁基について示したものと同様の意味を有し；Z₁、Z₂及びZ₃基の少なくとも一が炭素原子以外であることを条件とし；R₁及びR₂はまた、共に置換又は無置換の芳香環、例えばフェニル基を形成可能である]のピラゾロアゾール化合物及び/または少なくとも一のその酸との付加塩を含むことを特徴とする組成物。

[請求項2] 化学式 (I) の化合物のR₁基が、水素原子；直鎖または分枝状のC₁-C₄アルキル基；フェニル環；ハロゲン原子、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基またはC₁-C₄アルキルアミノ基によって置換されてなるフェニル環；ベンジル基；ハロゲン原子、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基またはC₁-C₄アルキルアミノ基によって置換されてなるベンジル基；チオフェン、フランまたはピリジン環より選択されてなる複素環；トリフルオロメチル基；(CH₂)₂-X-(CH₂)₂OR'基でp及びqが同一または相違する1から3の整数であり、R'が水素原子またはメチル基を表し、Xが酸素原子またはNR''基でR''が水素原子またはメチル基を表すもの；C₁-C₄ヒドロキシアルキル基；C₁-C₄アミノアルキル基；C₁-C₄アルキルアミノ基；ジ(C₁-C₄)アルキルアミノ基；アリールアミノ基；メトキシ、エトキシ及びフェノキシより選択されるアルコキシ基；臭素、塩素及びフッ素より選択されるハロゲン原子；カルボキシル基；C₁-C₄アルコキシカルボニル基；フェニルオキシカルボニル基；メチルチオ基；エチルチオ基；フェニルチオ基；メタンスルホニル基；シアノ基；アミノ基；またはヒドロキシル基からなる群より選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

[請求項3] R₁基が、水素原子；メチル、エチル、イソプロピル及びtert-ブチル基より選択されるアルキル基；塩素及びフッ素より選択されるハロゲン原子；フェニル；トルイル；4-クロロフェニル；4-メトキシフェニル；3-メトキシフェニル；2-メトキシフェニル；ベンジル；ピリジル、フリル及びチエニル環より選択される複素環；トリフルオロメチル、ヒドロキシメチル；アミノメチル；メトキシ；エトキシ；メチルアミノ；エチルアミノ；ジメチルアミノ；カルボキシル；メトキシカルボニル；エトキシカルボニル及びシアノからなる群より選択されることを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

[請求項4] 化学式 (I) の化合物のR₁基が、水素原子；メチル基及びβ-ヒドロキシエチル基からなる群より選択されることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項5] 化学式 (I) の化合物のR₁基が、水素原子；メチル基及びβ-ヒドロキシエチル基からなる群より選択されることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

(3)

特開平11-263790

【請求項5】 化学式 (I) の化合物のR₁基及びR₂基が、水素原子；ヒドロキシ基；アミノ基；直鎖または分枝状のC₁ - C₄アルキル基；トリフルオロメチル基；フェニル環；ハロゲン原子、C₁ - C₄アルキル基、C₁ - C₄アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、C₁ - C₄アルキルチオ基、メチレンジオキシ基、アミノ基、トリフルオロメチル基及びC₁ - C₄アルキルアミノ基からなる群より選択される1または2のR₁基に置換されてなるフェニル環；ベンジル基；ハロゲン原子、メチルまたはイソプロピル基あるいはメトキシ基によって置換されてなるベンジル基；C₁ - C₄モノヒドロキシアルキル基；C₁ - C₄アミノアルキル基；(C₁ - C₄)アルキルアミノ(C₁ - C₄)アルキル基；メトキシ、エトキシ及びフェノキシ基より選択されるアルコキシ基；メチルチオ基；エチルチオ基；フェニルチオ基；メタンスルホニル基；あるいはR₁基及びR₂基の結合によって形成される置換又は無置換の芳香環、例えば、フェニル環、ピリジル環、あるいは、スルホニル基、ハロゲン原子、C₁ - C₄アルコキシ基、C₁ - C₄アルキル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、C₁ - C₄アルキルアミノ基またはトリフルオロメチル基によって置換されたフェニル環；からなる群より選択されることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載された組成物。

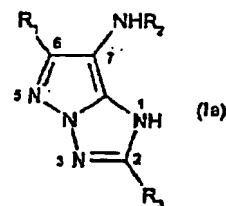
【請求項6】 化学式 (I) の化合物のR₁基及びR₂基が、水素原子；メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル及びtert-ブチル基より選択されるアルキル基；フェニル環；トルイル環；2-, 3-または4-クロロフェニル環；3-または4-ヒドロキシフェニル環；3-または4-アミノフェニル環；3-または4-メトキシフェニル環；3-または4-トリフルオロメチルフェニル環；ベンジル環；トリフルオロメチル基；ヒドロキシメチル基；ヒドロキシエチル基；ヒドロキシイソプロピル基；アミノメチルまたはアミノエチル基；メトキシまたはエトキシ基；メチルチオまたはエチルチオ基；あるいはR₁基及びR₂基の結合によって形成される置換又は無置換の芳香環、例えば、フェニル、トルイル、スルホニルフェニル及びクロロフェニル環；からなる群より選択され

ることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】 化学式 (I) の化合物が、

i) 下記の特定の化学式 (Ia) :

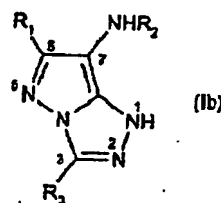
【化2】



のピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール及びこれらの酸との付加塩:

ii) 下記の特定の化学式 (Ib) :

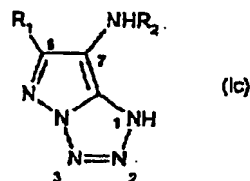
【化3】



のピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール及びこれらの酸との付加塩:

iii) 下記の特定の化学式 (Ic) :

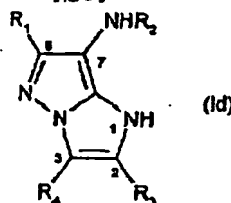
【化4】



のピラゾロテトラゾール及びこれらの酸との付加塩:

iv) 下記の特定の化学式 (Id) :

【化5】



のピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール及びこれらの酸との付加塩:

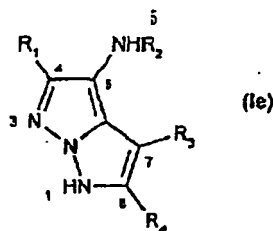
v) 下記の特定の化学式 (Ie) :

【化6】

50

(4)

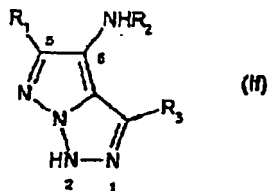
特開平11-263790



のピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール及びこれらの酸との付加塩:

vi) 下記の特定の化学式 (II):

【化7】



のピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール及びこれらの酸との付加塩: より選択され、式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は請求項1から6のいずれか一項に記載したものと同じの意味を有することを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 化学式 (Ia) または (Ib) が、

・ R₁基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシ、シアノ、エチルチオ、アミノまたはヒドロキシ基を示し;

・ R₂基が、水素原子を示し;

・ R₃基が、水素原子またはメチル、β-アミノエチル、エチル、イソプロピル、フェニル、β-ヒドロキシエチル、メチルチオまたはエトキシ基を示す; ものから選択されることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 化学式 (Ic) の化合物が、

・ R₁基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシまたはシアノ基を示し;

・ R₂基が、水素原子を示す; ものから選択されることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項10】 化学式 (Id) の化合物が、

・ R₁基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシ、シアノ、アミノ、エチルチオまたはヒドロキシ基を示し;

・ R₂基が、水素原子を示し;

・ R₃基とR₄基が、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基と水素原子、水素原子とフェニル基、またはヒドロキシ基と水素原子を示す; あるいはR₃基及びR₄基が結合してフェニル環を形成する; ものから選択されることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項11】 化学式 (Ie) の化合物が、

・ R₁基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシまたはシアノ基を示し;

・ R₂基が、水素原子を示し;

・ R₃基とR₄基がそれぞれ、水素原子とメチル基、メチル基と水素原子、メチル基とメチル基、水素原子とフェニル基、または水素原子とアミノ基を示す; ものから選択されることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項12】 化学式 (II) の化合物が、

10 ・ R₁基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシまたはシアノ基を示し;

・ R₂基が、水素原子を示し;

・ R₃基が、水素原子またはメチル基を示す; ものから選択されることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項13】 化学式 (I) の化合物が、

・ 7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

20 ・ 7-アミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-メチル-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

30 ・ 7-アミノ-6-メチル-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

40 ・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-フェニル-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-6-フェニル-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 6, 7-ジアミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

50 ・ 6, 7-ジアミノ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

(5)

特開平11-263790

7

8

- ・ 6, 7-ジアミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 6, 7-ジアミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 6, 7-ジアミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 6, 7-ジアミノ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-メチル-3-(メチルチオ)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-フェニル-3-(メチルチオ)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
- ・ 7-アミノ-6-トリフルオロメチル-3-(メチルチオ)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;

(6)

特開平11-263790

9

10

・ 7-アミノ-6-(トリフルオロメチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチルピラゾロ[5, 1-e]テトラゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[5, 1-e]テトラゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[5, 1-e]テトラゾール;
・ 7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;

ル;
・ 7-アミノ-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
10 ・ 7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-2, 6-ジフェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
20 ・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
30 ・ 7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-(トリフルオロメチル)ピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
40 ・ 7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-(エチルチオ)ピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
50 ・ 7-アミノ-6-フェニル-2-ヒドロキシピラゾロ[1,

(7)

特開平11-263790

12

11

5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・5, 8-ジアミノ-4-メトキシピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;
・5, 7, 8-トリアミノ-4-メチルピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;
・6-アミノ-5-メチルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール;
・6-アミノ-5-フェニルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール; 及びこれらの酸との付加塩より選択されることを特徴とする請求項7に記載の組成物。
【請求項14】 化学式 (I) の化合物が、染色組成物全重量に対して0.0005から12重量%を占めることを特徴とする請求項1から13のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項15】 化学式 (I) の化合物が、染色組成物全重量に対して0.005から6重量%を占めることを特徴とする請求項14に記載の組成物。
【請求項16】 染色に適した媒質 (媒体) が、水または水と少なくとも一の有機溶媒との混合物を含むことを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項17】 3から12, 好ましくは5から11のpHを示すことを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項18】 メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及び複素環カブラーから選択される一以上のカブラーを含むことを特徴とする請求項1から17のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項19】 カブラーが、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキエチル)アミノ-1-メトキシベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス (2, 4-ジアミノフェノキシ) -プロパン、セサモル、α-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-

トリアゾール、2, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール、6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール、及びこれらの酸との付加塩より選択されることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 カブラーが、染色組成物全重量に対して0.0001から10重量%を占めることを特徴とする請求項18または19に記載の組成物。

【請求項21】 パラ-フェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール及び化学式 (I) のピラゾロアゾール化合物以外の複素環塩基より選択される少なくとも一の酸化塩基を更に含むことを特徴とする請求項1から20のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項22】 酸との付加塩が、塩素酸塩、臭素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、トシラート、ベンゼンスルホン酸塩、乳酸塩及び酢酸塩からなる群より選択されることを特徴とする請求項1から21のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項23】 ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための組成物における、請求項1から13のいずれか一項に記載の化学式 (I) の化合物の、酸化塩基としての使用。

【請求項24】 ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色方法において、請求項1から22のいずれか一項に記載の少なくとも一の染色組成物を、空气中でまたは酸化剤を使用して、該繊維に望ましい着色を得るに十分な時間適用することを特徴とする方法。

【請求項25】 繊維が、酸化剤の付加なしに、環境中に存在する酸素との接触のみで着色されることを特徴とする請求項24に記載の染色方法。

【請求項26】 染色組成物の使用の際に初めて添加される酸化剤、あるいは、連続的にまたは分割した方法で適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して、酸性、中性またはアルカリ性のpHで着色を行うことを特徴とする請求項24に記載の染色方法。

【請求項27】 酸化剤が、過酸化水素、尿素過酸化水素、アルカリ金属臭素酸塩、ペル塩、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ及び2電子酸化還元酵素より選択されることを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項28】 数個の区画を有する染色多区画装置であって、第一区画に請求項1から22のいずれか一項に記載の染色組成物を収容し、第二区画に酸化組成物を収容してなる装置。

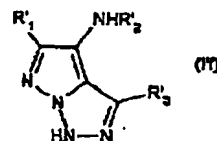
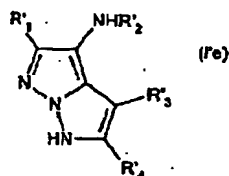
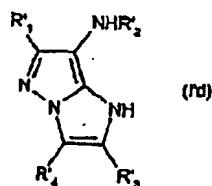
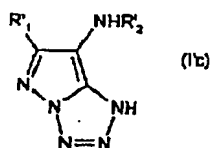
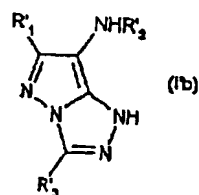
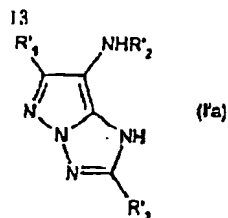
【請求項29】 化学式 (I) の化合物及び下式 (I'a) から (I'f) :

【化8】

(8)

特開平11-263790

14



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 、基が、請求項1から12のいずれか一項に化学式(1)の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 基として記載のものと同様の意味を有し、化学式(1'b)の化合物において、

i) R^1 、がメチル基を表し、 R^2 、が水素原子を表す場合、 R^3 、基はメチル基以外、あるいは $(CH_2)_n-SO_2-$ 、 $-(CH_2)_n-CH_2$ 、または $CH(CH_3)-CH_2-SO_2-$ 、 $-(CH_2)_n-CH_2$ 基以外であり、

ii) R^1 、がtert-ブチル基を表し、 R^2 、が水素原子を表す場合、 R^3 、基は $(CH_2)_n-SO_2-$ 、 $-(CH_2)_n-CH_2$ 基以外であり、

化学式(1'd)の化合物において、

・ R^1 、及び R^2 、が共にベンゼン核を形成し、 R^3 、が水素原子を表す場合、 R^4 、は、メチル、 $-CONH_2$ 、またはカルボキシル基以外であり、

・ R^1 、及び R^2 、が共に4位でスルホニル基によって置換されたベンゼン核を形成し、 R^3 、が水素原子を表す場合、 R^4 、は、フェニル基以外、 $-(CH_2)_n-CH_2$ 基または $-COOH$ 基以外であり、

・ R^1 、及び R^2 、が共に4位でカルボキシル基によって置換されたベンゼン核を形成し、 R^3 、が水素原子を表す場合、 R^4 、は、カルボキシル基以外である]のその意味との付加値。

(請求項30) 下記:

- ・7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-2-エチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-6-メチル-2-エチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-6-メチル-2-イソプロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-6-カルボキシ-2-エチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-6-カルボキシ-2-イソプロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;
- ・7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール;

(9)

特開平11-263790

15

・ 7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

16

・ 6, 7-ジアミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-3-(メチルチオ)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-3-(メチルチオ)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;

(10)

特開平11-263790

17

18

・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-フェニルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3- (2'-アミノエチル)
ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3- (2'-ヒドロキシエチ
ル) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-トリフルオロメチル-3- (メチルチ
オ) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6- (トリフルオロメチル) ピラゾロ[3,
2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-フェニルピラゾロ[3, 2
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3- (2'-アミノエチル)
ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3- (2'-ヒドロキシエチ
ル) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-フェニルピラゾロ[3, 2
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3- (2'-アミノエチル) ピ
ラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3- (2'-ヒドロキシエチ
ル) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3- (2'-アミノエチル) ピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3- (2'-ヒドロキシエチル) ピラ
ゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール; ・ 7-アミ
ノ-6-メチルピラゾロ[5, 1-e]テトラゾ
・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[5, 1-e]テトラゾ

ール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[5, 1-e]テトラ
ゾール;
・ 7-アミノピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]イミ
ダゾール;
・ 7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1, 5-
a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-
a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-2, 6-ジフェニルピラゾロ[1, 5-a]イ
ミダゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイ
ミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]イミダ
ゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5
-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1,
5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-
a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5
-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]ベンズイ
ミダゾール;
・ 7-アミノ-6- (トリフルオロメチル) ピラゾロ[1,
5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-6-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]
イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-
a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミ
ダゾール;
・ 7-アミノ-6- (エチルチオ) ピラゾロ[1, 5-a]イ
ミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5

19

-a)イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・6,7-ジアミノ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・5, 8-ジアミノ-4-メトキシピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;
・5, 7, 8-トリアミノ-4-メチルピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;
・6-アミノ-5-メチルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール;
・6-アミノ-5-フェニルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾールより選択されることを特徴とする請求項29に記載の化学式(1')の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の主題は、ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための組成物であって、酸化塩基として少なくとも一のピラゾロアゾール化合物を含む組成物、この組成物を使用する染色方法及び新規なピラゾロアゾールである。

【0002】

【従来の技術】ケラチン繊維、特にヒトの髪を、一般的に酸化塩基として知られる酸化染料前駆体、特にオルト-またはパラ-フェニレンジアミン、オルト-またはパラ-アミノフェノール、または複素環化合物を含む染色組成物で染色することは既知である。酸化染料前駆体または酸化塩基は、無色または僅かに着色された化合物であり、酸化物質と組み合わせられて、酸化縮合により有色の着色化合物を生成する。

【0003】これらの酸化塩基をカブラーまたは着色調整剤と組み合わせることによって得られる色合いは多様であることも既知であり、後者は特に、芳香族メタジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及び所定の複素環化合物、例えばインドール化合物等である。

【0004】酸化塩基とカブラーとして含まれる分子の多様性によって、多様な色彩を得ることが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの酸化塩基を利用して得られるいわゆる“パーマネント”着色は、多数の要件を満たさねばならない。したが

(11)

特開平11-263790

20

って、毒物学的な欠点のないものでなければならず、望ましい強さの色合いを得ることが可能で、外部要因(光、悪天候、洗浄、パーマメントウェーブ、発汗または摩擦)にさらされた際に問題となる作用を起こさないものでなければならない。

【0006】該染料はまた、白髪を被覆し、最終的にできる限り非選択的とすることが可能な、すなわち、同一のケラチン繊維を染色する場合でも、実際にはその毛先と毛根では敏感化(損傷)の程度が異なる場合があるが、できる限り相違のない染色を得ることが可能なものでなければならない。これらは製剤中で優れた化学的安定性を示し、優れた毒物学的プロファイルを示さねばならない。

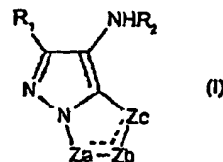
【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】出願人はここに、あまり選択的でなく、強力な新規な染料を得ることが可能であり、これらはケラチン繊維がさらされ得る様々な攻撃に対して特に耐性であり、下記の化学式(1)のピラゾロアゾール化合物を酸化塩基として使用することにより多様な色合いで強力な着色を生じることを見いだした。この発見が本発明の基礎となるものである。

【0008】したがって、本発明の第一の主題は、ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための組成物であって、染色に適した媒体中に、酸化塩基として、少なくとも一の化学式(1)のピラゾロアゾール化合物及び/または少なくとも一のその酸との付加塩を含むことを特徴とする組成物である。

【0009】

【化9】



【0010】式中、R₁が水素原子、直鎖または分枝状のC₁-C₁₀アルキル基で、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アシルアミノ、カルバモイル、スルホンアミド、スルファモイル、イミド、アルキルチオ、アリールチオ、アリール、例えばフェニルまたはナフチル、(C₁-C₁₀)アルコキシカルボニルまたはアシルからなる群より選択される1または2のR₂基に任意に置換されてなる基;アリール基(例えばフェニルまたはナフチル)で上記の1または2のR₂基に任意に置換されてなる基;少なくとも一の窒素、酸素または硫黄原子を有する5員または6員の複素環(例えば、ピリジル、キノリル、ピロリル、モルフォリル、フラニル、テトラヒドロフラン、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾ

(12)

特開平11-263790

21

リル、チアソリル、オキサソリル、イミダソリルまたはチアジアソリル)であって、前記複素環は上記の1または2のR基に任意に置換されてなるもの;を表し、R₁がC₁-C₄アルキル基、アリール基または5員または6員の複素環(上記のもの)を示す場合、これは酸素、窒素または硫黄原子を介してピラソール核の炭素原子に結合可能であり(この場合、R₁はXR₁で、X=O、NHまたはS);R₁はさらに、ハロゲン原子(例えば臭素、塩素またはフッ素);アシル基;スルホニル基;スルフィニル基;ホスホニル基;カルバモイル基;スルファモイル基;シアノ基;シロキシ基;アミノ基;アシルアミノ基;アシルオキシ基;カルバモイルオキシ基;スルホアミド基;イミド基;ウレイド基;スルファモイルアミノ基;(C₁-C₄)アルコキシ-カルボニルアミノ基;アリールオキシカルボニルアミノ基;(C₁-C₄)アルコキシカルボニル基;アリールオキシカルボニル基;カルボキシル基;またはヒドロキシル基;を表す。

【0011】・R₂が水素原子;C₁-C₄アルキル基;C₁-C₄モノヒドロキシアルキル基;C₁-C₄ポリヒドロキシアルキル基;C₁-C₄アミノアルキル基;(CH₂)_p-X-(CH₂)_q、OR'基でp及びqが同一または相違する1から3の整数であり、R'が水素原子またはメチル基を表し、Xが酸素原子またはNR''基でR''が水素原子またはメチル基を表すもの;(C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキル基;またはジ(C₁-C₄)アルキルアミノ(C₁-C₄)アルキル基;を表す。

【0012】・Z₁、Z₂及びZ₃基は、互いに独立にR₃またはR₄を担持する窒素原子または炭素原子を表し、R₃及びR₄はR₁基について示したものと同等の意味を有し;Z₁、Z₂及びZ₃基の少なくとも一が炭素原子以外であることを条件とし;R₃及びR₄はまた、共に置換又は無置換の芳香環、例えばフェニル基を形成可能である。

【0013】上記化学式(I)の化合物のR₃基は、水素原子;直鎖または分枝状のC₁-C₄アルキル基;フェニル環;ハロゲン原子、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基またはC₁-C₄アルキルアミノ基によって置換されてなるフェニル環;ベンジル基;ハロゲン原子、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、トリフルオロメチル基またはC₁-C₄アルキルアミノ基によって置換されてなるベンジル基;チオフェン、フランまたはピリジン環より選択されてなる複素環;トリフルオロメチル基;(CH₂)_p-X-(CH₂)_q、OR'基でp及びqが同一または相違する1から3の整数であり、R'が水素原子またはメチル基を表し、Xが酸素原子またはNR''基でR''が水素原子またはメチル基を表すもの;C₁-C₄ヒドロキシアルキル基;C₁-C₄アミノアルキル基;C₁-C₄アルキルアミノ基;ジ(C₁-

22

C₄)アルキルアミノ基;アリールアミノ基;メトキシ、エトキシ及びフェノキシより選択されるアルコキシ基;臭素、塩素及びフッ素より選択されるハロゲン原子;カルボキシル基;C₁-C₄アルコキシカルボニル基;フェニルオキシカルボニル基;メチルチオ基;エチルチオ基;フェニルチオ基;メタンスルホニル基;シアノ基;アミノ基;またはヒドロキシル基からなる群より選択されることが好ましい。

【0014】上記化学式(I)の化合物のR₃基は、水素原子;メチル、エチル、イソプロピル及びtert-ブチル基より選択されるアルキル基;塩素及びフッ素より選択されるハロゲン原子;フェニル;トルイル;4-クロロフェニル;4-メトキシフェニル;3-メトキシフェニル;2-メトキシフェニル;ベンジル;ピリジル、フリル及びチエニル環より選択される複素環;トリフルオロメチル、ヒドロキシメチル;アミノメチル;メトキシ;エトキシ;メチルアミノ;エチルアミノ;ジメチルアミノ;カルボキシル;メトキシカルボニル;エトキシカルボニル及びシアノからなる群より選択されることが更に好ましい。

【0015】R₃基は、水素原子;塩素原子;またはメチル;エチル;フェニル;トルイル;4-クロロフェニル;4-メトキシフェニル;ベンジル;トリフルオロメチル;メトキシ;エトキシ;カルボキシル;メチルアミノ;ジメチルアミノ及びシアノ基からなる群より選択されることが更に好ましい。

【0016】上記化学式(I)の化合物のR₃基の中では、水素原子;メチル基及びβ-ヒドロキシエチル基からなる群より選択される基が好ましい。R₃基が水素原子を表すことが更に好ましい。

【0017】上記化学式(I)の化合物のR₃基及びR₄基は、水素原子;ヒドロキシル基;アミノ基;直鎖または分枝状のC₁-C₄アルキル基;トリフルオロメチル基;フェニル環;ハロゲン原子、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄アルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、C₁-C₄アルキルチオ基、メチレンジオキシ基、アミノ基、トリフルオロメチル基及びC₁-C₄アルキルアミノ基からなる群より選択される1または2のR基に置換されてなるフェニル環;ベンジル基;ハロゲン原子、メチルまたはイソプロピル基あるいはメトキシ基によって置換されてなるベンジル基;C₁-C₄モノヒドロキシアルキル基;C₁-C₄アミノアルキル基;

(C₁-C₄)アルキルアミノ(C₁-C₄)アルキル基;メトキシ、エトキシ及びフェノキシより選択されるアルコキシ基;メチルチオ基;エチルチオ基;フェニルチオ基;メタンスルホニル基;あるいはR₃基及びR₄基の結合によって形成される置換又は無置換の芳香環、例えば、フェニル環、ピリジン環、あるいは、スルホニル基、ハロゲン原子、C₁-C₄アルコキシ基、C₁-C₄アルキル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、C₁-C₄ア

50

(13)

特開平11-263790

23

ルキルアミノ基またはトリフルオロメチル基によって置換されたフェニル環; かななる群より選択されることが好ましい。

【0018】上記化学式 (I) の化合物の R_2 基及び R_1 基は、水素原子; メチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル及び α -ブチル基より選択されるアルキル基; フェニル環; トルイル環; 2-, 3-または4-クロロフェニル環; 3-または4-ヒドロキシフェニル環; 3-または4-アミノフェニル環; 3-または4-メトキシフェニル環; 3-または4-トリフルオロメチルフェニル環; ベンジル環; トリフルオロメチル基; ヒドロキシメチル基; ヒドロキシエチル基; ヒドロキシイソプロピル基; アミノメチルまたはアミノエチル基; メトキシまたはエトキシ基; メチルチオまたはエチルチオ基; あるいは R_2 基及び R_1 基の結合によって形成される置換又は無置換の芳香環、例えば、フェニル、トルイル、スルホニルフェニル及びクロロフェニル環; かななる群より選択されることが更に好ましい。

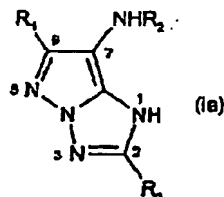
【0019】 R_2 基及び R_1 基は特に、水素原子; メチル基; エチル基; イソプロピル基; フェニル環; 4-クロロフェニル環; 4-メトキシフェニル環; 4-アミノフェニル環; メトキシまたはエトキシ基; メチルチオまたはエチルチオ基; あるいは R_2 基及び R_1 基の結合によって形成されるフェニル環; かななる群より選択されることがさらに好ましい。

【0020】本発明による化学式 (I) の化合物は、特に、下記の特定の化学式のものより選択され、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は上記化学式 (I) に示したものと同一の意味を有する。

i) 下記の化学式 (Ia) のピラソロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール及びこれらの酸との付加塩。

【0021】

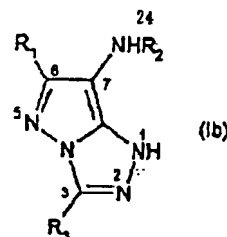
【化10】



【0022】ii) 下記の化学式 (Ib) のピラソロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール及びこれらの酸との付加塩。

【0023】

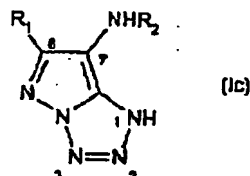
【化11】



【0024】iii) 下記の化学式 (Ic) のピラソロ[1, 5-a]イミダゾール及びこれらの酸との付加塩。

【0025】

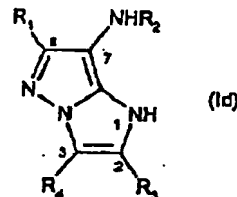
【化12】



20 【0026】iv) 下記の化学式 (Id) のピラソロ[1, 5-a]イミダゾール及びこれらの酸との付加塩。

【0027】

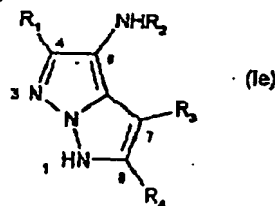
【化13】



【0028】v) 下記の化学式 (Ie) のピラソロ[5, 1-e]ピラゾール及びこれらの酸との付加塩。

【0029】

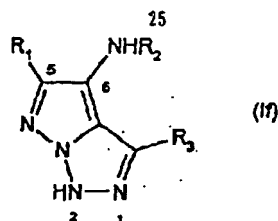
【化14】



【0030】vi) 下記の化学式 (If) のピラソロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール及びこれらの酸との付加塩。

【0031】

【化15】



【0032】化学式 (1a) または (1b) の化合物の例としては特に、

・ R₁ 基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシ、シアノ、エチルチオ、アミノまたはヒドロキシル基を示し；

・ R₁ 基が、水素原子を示し；

・ R₁ 基が、水素原子またはメチル、β-アミノエチル、エチル、イソプロピル、フェニル、β-ヒドロキシエチル、メチルチオまたはエトキシ基を示す；ものを挙げるができる。

【0033】化学式 (1c) の化合物の例としては特に、

・ R₁ 基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシまたはシアノ基を示し；

・ R₁ 基が、水素原子を示す；ものを挙げるができる。

【0034】化学式 (1d) の化合物の例としては特に、

・ R₁ 基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシ、シアノ、アミノ、エチルチオまたはヒドロキシル基を示し；

・ R₁ 基が、水素原子を示し；

・ R₁ 基と R₂ 基が、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基と水素原子、水素原子とフェニル基、またはヒドロキシル基と水素原子を示す；あるいは R₁ 基及び R₂ 基が結合してフェニル環を形成する；ものを挙げるができる。

【0035】化学式 (1e) の化合物の例としては特に、

・ R₁ 基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシまたはシアノ基を示し；

・ R₁ 基が、水素原子を示し；

・ R₁ 基と R₂ 基がそれぞれ、水素原子とメチル基、メチル基と水素原子、メチル基とメチル基、水素原子とフェニル基、または水素原子とアミノ基を示す；ものを挙げるができる。

【0036】化学式 (1f) の化合物の例としては特に、

・ R₁ 基が、水素原子またはメチル、トリフルオロメチル、カルボキシル、フェニル、エトキシまたはシアノ基を示し；

・ R₁ 基が、水素原子を示し；

・ R₁ 基が、水素原子またはメチル基を示す；ものを挙げるができる。

【0037】本発明の染色組成物に使用可能な化学式

(14)

特開平11-263790

26

(1a) の化合物の中では、特に、

・ 7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-メチル-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-メチル-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-フェニル-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-フェニル-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 6, 7-ジアミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 6, 7-ジアミノ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 6, 7-ジアミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 6, 7-ジアミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール；

・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-エチルピラゾロ[1, 5-

(15)

特開平 11-263790

27

b)-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-イソプロピルピラゾロ
[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-
b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-(2'-アミノエチル)ピラ
ゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-アミノエチル)
ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-アミノエチル)ピ
ラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-アミノエチル)
ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1,
5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ
[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-(2'-ヒドロキシエチル)
ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-ヒドロキシエチ
ル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-ヒドロキシエチ
ル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-ヒドロキシエチ
ル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ
[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラ
ゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-アミノエチル)ピ
ラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-ヒドロキシエチ
ル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
及びこれらの酸との付加塩が好ましい。
【0038】本発明の染色組成物に使用可能な化学式
(1b)の化合物の中では、特に、
・7-アミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2,
4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2,
4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3,
2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]
-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;

28

・7-アミノ-6-メチル-3-イソプロピルピラゾロ[3,
2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-(2'-アミノエチル)ピラ
ゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)
ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-(メチルチオ)ピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-メチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-エチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-アミノエチル)ピ
ラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-ヒドロキシエチ
ル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-(メチルチオ)ピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-3-メチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-3-エチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-3-フェニルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-3-(2'-アミノエチル)
ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-3-(2'-ヒドロキシエチ
ル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-トリフルオロメチル-3-(メチルチ
オ)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-(トリフルオロメチル)ピラゾロ[3,
2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2-
c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-3-フェニルピラゾロ[3,
2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-3-(2'-アミノエチル)
ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;

(16)

特開平11-263790

29

30

・7-アミノ-6-カルボキシ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
及びこれらの酸との付加塩が好ましい。
【0039】本発明の染色組成物に使用可能な化学式(Ic)の化合物の中では、特に、
・7-アミノ-6-メチルピラゾロ[5, 1-c]テトラゾール;
・7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[5, 1-c]テトラゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[5, 1-c]テトラゾール;
及びこれらの酸との付加塩が好ましい。
【0040】本発明の染色組成物に使用可能な化学式(Id)の化合物の中では、特に、
・7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-2,6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミ

ダゾール;
・7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-2,6-ジフェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
10 ・7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
20 ・7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-(トリフルオロメチル)ピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
30 ・7-アミノ-6-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-(エチルチオ)ピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
40 ・7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
50 ・6, 7-ジアミノ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]

31

イミダゾール;

及びこれらの酸との付加塩が好ましい。

【0041】本発明の染色組成物に使用可能な化学式 (Ie) の化合物の中では、特に、

・ 5, 8-ジアミノ-4-メトキシピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;

・ 5, 7, 8-トリアミノ-4-メチルピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;

及びこれらの酸との付加塩が好ましい。

【0042】本発明の染色組成物に使用可能な化学式 (If) の化合物の中では、特に、

・ 6-アミノ-5-メチルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール;

・ 6-アミノ-5-フェニルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール;

及びこれらの酸との付加塩が好ましい。

【0043】上記の化学式 (I) のピラゾロアゾール化合物が、染色組成物全重量に対して約0. 0005から12重量%を占めることが好ましく、約0. 005から6重量%を占めることが更に好ましい。

【0044】染色に適した媒質 (または媒体) は、水または、水と、水に十分に可溶でない化合物を溶解するために少なくとも一の有機溶媒との混合物を含む。有機溶媒の例としては、低級C₁-C₄アルカノール、例えばエタノール及びイソプロパノール; グリセリン; グリコール及びグリコールエーテル、例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びジエチレングリコールモノメチルエーテル及び芳香族アルコール、例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノール、類似生成物及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0045】溶媒は、染色組成物の全重量に対して約1から40重量%の割合を占めることが好ましく、約5から30重量%の割合を占めることが更に好ましい。

【0046】本発明の染色組成物のpHは、一般的に約3から12であり、好ましくは約5から11である。この値は、ケラチン繊維の染色において一般的に使用されている酸性化剤または塩基性化剤、あるいは従来の緩衝系を使用して望ましい値に調整可能である。

【0047】酸性化剤の例としては、有機または無機の酸、例えば塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸または乳酸、またはスルホン酸を挙げることができる。

【0048】塩基性化剤の中では、アンモニア水、アルカリ炭酸塩、アルカノールアミン、例えばモノ-, ジ-及びトリエタノールアミン及びこれらの誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び下記の化学式 (II) の化合物を例として挙げる事ができる。

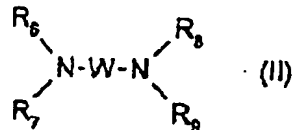
【0049】

(17)

特開平11-263790

32

[化16]



【0050】上記式中、Wは、ヒドロキシル基またはC₁-C₄アルキルによって任意に置換されたプロピレン残基; R₁, R₂, R₃及びR₄は同一でも相違してもよく、水素原子またはC₁-C₄アルキル基またはC₁-C₄ヒドロキシルアルキル基を表す。

【0051】好ましい実施態様によれば、本発明による染色組成物は一以上のカプラーを更に含有し、化学式 (I) の化合物を使用することによって得られる色合いに明度を添え、色合いを調整する、または豊かにする。

【0052】本発明による染色組成物において使用可能なカプラーは、酸化染色に從來使用されているカプラーより選択可能であり、特にメタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール及び複素環カプラーを挙げることができる。

【0053】これらのカプラーは、特に、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メトキシベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、α-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール及び6-ヒドロキシインドリン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1-H-3-メチルピラゾール-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール、2, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール、6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール及びこれらの酸との付加塩より選択することができる。

【0054】これらのカプラーが存在する場合は、染色組成物全重量の約0. 0001から10重量%、より好ましくは約0. 005から5重量%を占めることが望ましい。

【0055】本発明による染色組成物は、上記の染料に加えて、パラ-フェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール及び本発明において使用される化学式 (I) のピラゾロアゾール化合物以外の複素環塩基より

50 選択される少なくとも一の付加的な酸化塩基を更に含有

(18)

特開平 11-263790

33

可能である。

【0056】パラ-フェニレンジアミンの中では、例として特に、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2、3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2、6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2、6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2、5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-(エチル、β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-パラ-フェニレンジアミン、2-(β-アセチルアミノエチルオキシ)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

【0057】上記パラ-フェニレンジアミンの中では、特に、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-パラ-フェニレンジアミン、2、6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2、6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2、3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2-(β-アセチルアミノエチルオキシ)-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩が好ましい。

【0058】ビスフェニルアルキレンジアミンの例としては、特に、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノ-2-プロパノール、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4-メチルアミノフェ

34

ニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン、1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

【0059】パラ-アミノフェノールの例としては、特に、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-(ヒドロキシメチル)フェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)フェノール、4-アミノ-2-(メトキシメチル)フェノール、4-アミノ-2-(アミノメチル)フェノール、4-アミノ-2-[(β-ヒドロキシエチル)-アミノメチル]フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール及びこれらの酸との付加塩を特に挙げることができる。

【0060】オルト-アミノフェノールの例としては、特に2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、5-アセトアミド-2-アミノフェノール及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

【0061】複素環塩基の例としては、特に、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体を挙げることができる。

【0062】酸化塩基を使用する場合、これらは染色組成物全重量に対して約0.0005から12重量%、より好ましくは約0.005から6重量%を占めることが望ましい。

【0063】本発明の染色組成物の範囲で使用可能な酸との付加塩(化学式(1)の化合物、付加的酸化塩基及びカブラー)は、一般的に、塩素酸塩、臭素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、トシラート、ベンゼンスルホン酸塩、乳酸塩及び酢酸塩より選択される。

【0064】本発明の染色組成物は、特にベンゼン族のニトロ染料から選択可能な一以上の直接染料を更に含有可能である。

【0065】本発明の染色組成物はまた、髪の色組成物に通常使用される様々な既知の補助剤、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性または双性イオン性の界面活性剤またはこれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性または双性イオン性のポリマーまたはこれらの混合物、無機または有機の増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、コンディショニング剤、例えば、変性または未変性の揮発性または不揮発性シリコン、フィルム形成剤、セラミド、保存料または乳化剤を含有可能である。

【0066】むしろ、当業者であれば、予定した添加によって本発明の染色組成物に本来備わっている有利な特性が損なわれることのないように、または本質的には損

50

(19)

特開平11-263790

35

なわれることのないように、上述の任意の付加的化合物を選択するであろう。

【0067】本発明の染色組成物は、多様な形態、例えば、液体、クリームまたはゲル等の形態で、あるいはケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の染色を行うのに適した他のあらゆる形態で供される。

【0068】本発明の別の主題は、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための組成物における酸化塩基としての、上記化学式 (I) の化合物の使用である。本発明の別の主題は、上記の染色組成物を利用する特にヒトの髪などのケラチン繊維の染色方法である。この方法によれば、少なくとも一の上記染色組成物は、空气中でまたは酸化剤を使用して、該繊維に望ましい着色を得るに十分な時間適用される。

【0069】本発明の第一の実施態様によれば、繊維は酸化剤の付加なしに、環境中に存在する酸素との接触のみで着色可能である。この場合は、染色組成物は、酸化行程を促進するために酸化触媒を任意に含有可能である。酸化触媒としては、特に、金属塩、例えば、マンガ

ン、コバルト、銅、鉄、銀及び亜鉛の塩を挙げることができる。【0070】こうした化合物は、例えば、二酢酸マンガ

ン四水和物、二塩化マンガ

ン、三酢酸マンガ

ン及びその水和物、三塩化マンガ

ン、二塩化亜鉛、二酢酸亜鉛二水

和物、炭酸亜鉛、二硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、二塩化鉄、硫

化鉄、三酢酸鉄、二酢酸コバルト四水和物、炭酸コバル

ト、二塩化コバルト、硫化コバルト七水和物、塩化銅

(II)、アンモニア性硝酸銀である。

【0071】これらの金属塩が存在する場合は、通常、染色組成物全重量に対して金属等量で0.001から4

重量%、好ましくは金属等量で0.005から2重量%の割合で使用される。

【0072】本発明の第二の実施態様によれば、少なく

とも一の上記染色組成物を繊維に適用し、該染色組成物の使用の際に初めて添加される酸化剤、あるいは、連続的にまたは分割した方法で適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して、酸性、中性またはアルカリ性のpHにて、着色が行われる。

【0073】この第二の実施態様によれば、上記染色組成物は、染色に適した媒体中に少なくとも一の酸化剤が

36

色の発現に十分な量で存在してなる酸化組成物と、使用の際に混合されることが好ましい。次いで、得られた混合物をケラチン繊維に適用し、約3から50分間、好ましくは約5から30分間おいた後、髪を濯ぎ、シャンプーで洗淨し、再度濯いで乾燥させる。

【0074】上記酸化組成物中に存在する酸化剤は、ケラチン繊維の酸化染色に通常使用される酸化剤より選択可能であり、中でも、過酸化水素、炭素過酸化水素、アルカリ金属臭素酸塩、ペル塩、例えば、過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えば、ペルオキシダーゼ及び2電子酸化還元酵素より選択可能である。過酸化水素が特に好ましい。

【0075】上記酸化剤を含有する組成物のpHは、染色組成物と混合した後に得られるケラチン繊維に適用される組成物のpHが、約3から12であることが好ましく、さらに好ましくは約5から11となるような値である。この値は、ケラチン繊維の染色に通常使用されるもの及び上記のような酸性化剤または塩基性化剤を使用して望ましい値に調整される。

【0076】上記酸化組成物はまた、髪の染色組成物に従来より使用されるもの及び上記のような多様な補助剤を含有可能である。ケラチン繊維に最終的に適用される組成物は、多様な形態、例えば液体、クリームまたはゲルの形態で、または特にヒトの髪などのケラチン繊維の染色を行うに適した他のあらゆる形態で供することができる。

【0077】本発明の別の主題は、染色多区画装置またはキットまたは、数個の区画を有する他のあらゆる実装システムであり、第一区画には上記の染色組成物を収容し、第二区画には上記の酸化組成物を収容する。これらの装置には、所望の混合物を髪に適用する手段、例えば、出願人による仏国特許出願2,586,913号に開示されてなる装置等を具備可能である。

【0078】酸化塩基として使用される化学式 (I) の化合物には、新規であって、本発明の別の主題を成すものもある。これらの化学式 (I) の新規な化合物及びその酸との付加塩は、下記の化学式 (I'a) から (I'i) に相当する。

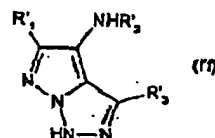
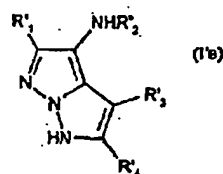
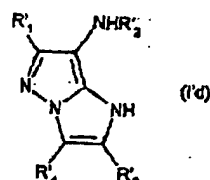
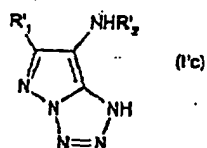
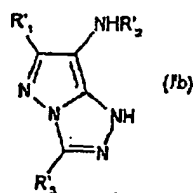
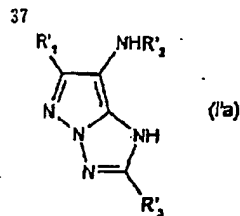
【0079】

【化17】

(20)

特開平 11-263790

38



【0080】上記式中、 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、及び R'_4 、
基が、化学式(1)の R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 基として上
記したものと同様の意味を有し：

・化学式 (I' b) の化合物において、

f) R', がメチル基を表し、R', が水素原子を表す場合、R', 基はメチル基以外、あるいは (CH₃)₂-SO₂-(CH₃)₂-CH₂ または CH(CH₃)-CH₂-SO₂-(CH₃)₂-CH₂ 基以外であり；

ii) R' が 1-tert-ブチル基を表し、 R'' が水素原子を表す場合、 R' 基は $(CH_2)_n-SO_2-(CH_2)_m-C$
 H_3 基以外であり；

・化学式 (I'd) の化合物において、

・R',及びR',が共にベンゼン核を形成し、R',が水素原子を表す場合、R',は、メチル、-CONH₂,またはカルボキシ基以外であり；

・R'、及びR'、が共に4位でスルホニル基によって置換されたベンゼン核を形成し、R'、が水素原子を表す場合、R'、は、フェニル基以外、 $-(CH_2)_1$ 、 $-CH_3$ 基または $-COOH$ 基以外であり；

・R', 及びR', が共に4位でカルボキシル基によって置換されたベンゼン核を形成し、R', が水素原子を表す場合、R', は、カルボキシル基以外である。

【0081】上記の条件により排除される様々な化合物は、写真の分野において、または検定試薬として既知である（特に、日本国特許第02188748号、同63 50

074055号、同61160745号、及び同60172982号参照)。

【0082】化学式 (I'a) の新規な化合物の中では、特に、

・7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1,5-b]-1, 2, 4-トリアゾール:

・7-アミノ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール:

・ 7-アミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-
1, 2, 4-トリアゾール;

・7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・ 7-アミノ-2,6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール:

40 ・7-アミノ-6-メチル-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]
-1, 2, 4-トリアゾール:

・7-アミノ-6-メチル-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラソロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・7-アミノ-6-カルボキシ-2-エチルピラソロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

・7-アミノ-6-カルボキシ-2-イソプロピルピラゾロ

39

[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-エチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-イソプロピルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-カルボキシ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;

(21)

特開平11-263790

40

ル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール;
及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。
【0083】化学式 (1b') の新規化合物の中では、特に、
・7-アミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-メチル-3-(メチルチオ)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-アミノエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;

(22)

特開平11-263790

41

・ 7-アミノ-6-フェニル-3- (メチルチオ) ピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-メチルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-エチルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3-フェニルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3- (2'-アミノエチル)
ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エチルチオ-3- (2'-ヒドロキシエチ
ル) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-トリフルオロメチル-3- (メチルチ
オ) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6- (トリフルオロメチル) ピラゾロ[3,
2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3-フェニルピラゾロ[3,
2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3- (2'-アミノエチル)
ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-3- (2'-ヒドロキシエチ
ル) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-メチルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-エチルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-c]-
1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3-イソプロピルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-メチルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-エチルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-イソプロピルピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3-フェニルピラゾロ[3, 2-
-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3- (2'-アミノエチル) ピ
ラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-3- (2'-ヒドロキシエチ
ル) ピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;

42

・ 6, 7-ジアミノ-3- (2'-アミノエチル) ピラゾロ
[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
・ 6, 7-ジアミノ-3- (2'-ヒドロキシエチル) ピラ
ゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール;
及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。
【0084】 化学式 (1c') の新規化合物の中では、特
に、
・ 7-アミノ-6-メチルピラゾロ[5, 1-e]テトラゾー
ル;
10 ・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[5, 1-e]テトラゾ
ール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[5, 1-e]テトラ
ゾール;
及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。
【0085】 化学式 (1d') の新規化合物の中では、特
に、
・ 7-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾー
ル;
・ 7-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
20 ・ 7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾー
ル;
・ 7-アミノ-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]イミ
ダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチル-2-フェニルピラゾロ[1, 5-
a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミ
ダゾール;
30 ・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-6-フェニル-2-メチルピラゾロ[1, 5-
a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-2, 6-ジフェニルピラゾロ[1, 5-a]イ
ミダゾール;
・ 7-アミノ-6-フェニルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイ
ミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]イミダ
ゾール;
40 ・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-
-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシ-2-フェニルピラゾロ[1,
5-a]イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-カルボキシピラゾロ[1, 5-a]ベンズ
イミダゾール;
・ 7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ
ール;
・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-メチルピラゾロ[1, 5-
a]イミダゾール;
50 ・ 7-アミノ-6-エトキシ-2-フェニルピラゾロ[1, 5

(23)

特開平11-263790

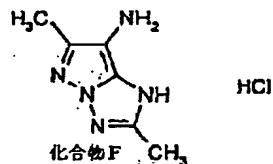
43

44

-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-(トリフルオロメチル)ピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-アミノ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-アミノ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-アミノピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール;
・7-アミノ-6-(エチルチオ)ピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-フェニルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-メチル-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-フェニル-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エトキシ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・7-アミノ-6-エチルチオ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
・6, 7-ジアミノ-2-ヒドロキシピラゾロ[1, 5-a]イミダゾール;
及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。
【0086】化学式 (Ie') の新規化合物の中では、特に、
・5, 8-ジアミノ-4-メトキシピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;
・5, 7, 8-トリアミノ-4-メチルピラゾロ[5, 1-e]ピラゾール;
及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。
【0087】化学式 (If') の新規化合物の中では、特に、
・6-アミノ-5-メチルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2,

3-トリアゾール;
・6-アミノ-5-フェニルピラゾロ[5, 1-e]-1, 2, 3-トリアゾール;
及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。
【0088】本発明による化学式 (I') の新規化合物は、下記の特許出願及び特許に開示される多様な調製方法によって調製可能である。
FR 2, 075, 583, EP-A-119, 860, EP-A-285, 274, EP-A-244, 160, EP-A-578, 248, GB 1, 458, 377, US 3, 227, 554, US 3, 419, 391, US 3, 061, 432, US 4, 500, 630, US 3, 725, 067, US 3, 926, 631, US 5, 457, 210, JP 84/99437, JP 83/42045, JP 85/172982, JP 85/190779, JP 41/33053, EP 433, 854, JP 62/129851 及び JP 60/140241, 並びに下記の出版物:
・Chem. Ber., 32, 797(1899), Chem. Ber., 89, 2550(1956),
・J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 2047(1977),
・J. Prakt. Chem., 320, 533(1978).
【0089】下記の実施例は、本発明を詳説するためのものであるが、その性質を限定するものではない。
【0090】
【実施例】《調製実施例》
《調製実施例A: 1H-アミノ-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩の合成》

【0091】
【化18】



【0092】
【化19】

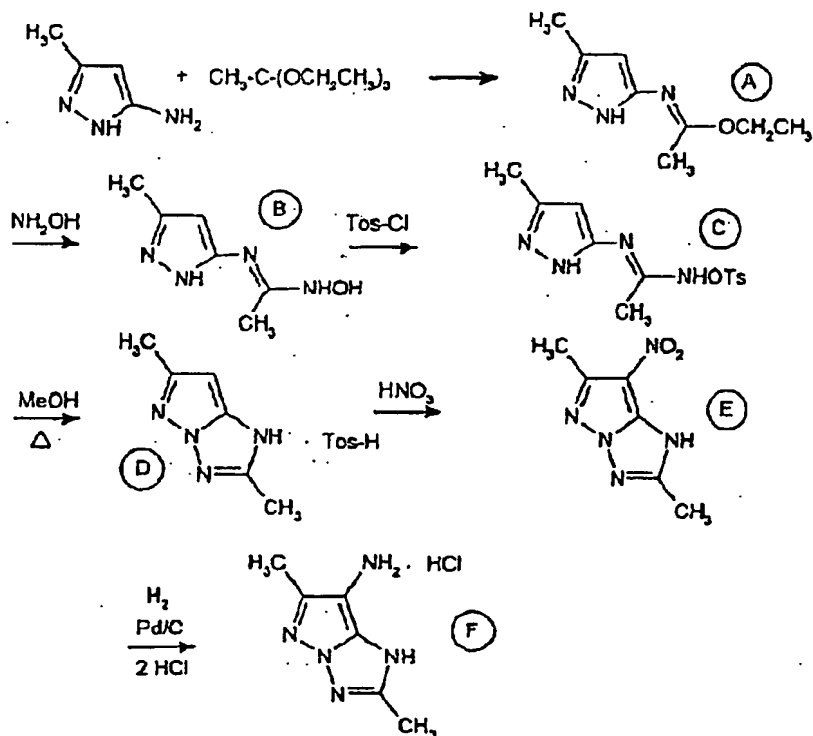
40

(24)

特開平11-263790

45
合成経路

46



【0093】200g (1.23mol) のオルト酢酸エチルを、室温にて20分間かけて、500cm³ のジグリム (diglyme) 中に5-アミノ-3-メチルピラゾールが100g (1.03mol) の溶液に添加した。反応混合物を95℃に加熱した後、55℃、300Paにて濃縮し、生成物Aに相当する橙色オイル164gを得た。

【0094】ナトリウムメトキシド溶液 (メタノール中 5.7M) 180cm³ を室温にて、無水エタノール1.5l中にヒドロキシアミン塩酸塩71.7g (1.03mol) の溶液に添加した。30分間攪拌した後、反応混合物を5℃に冷却し、濾過した。塩を無水エタノール100cm³ で2度洗浄し、二つのエタノール溶液を混合した。上記の通り調製した化合物A164g (0.98mol) をエタノール150cm³ に溶解させ、この溶液に5℃にて添加した。

【0095】反応混合物を再度室温にまで加温し、更に1h攪拌した。反応混合物を5℃に冷却し、得られた沈殿物を濾過して取り出し、イソプロピルエーテル100cm³ で2回洗浄し、5300Paの下、50℃にて乾燥させた。このように最初の生成物として白色固体52gが得られた。これは化合物Bに相当し、その融点は197℃であった。

【0096】エタノール性溶液とエーテル性洗浄相とを混合した後、濃縮乾燥させ、テトラヒドロフラン300cm³ 中で粉砕した。この第二の沈殿物を濾過して取り出し、イソプロピルエーテルで洗浄し、真空中、50℃にて乾燥させ、第二の生成物として、化合物Bに相当する、融点197℃の白色析出物16gが得られた。

【0097】無水トリエチルアミン20.05cm³ (0.143mol) に次いで、パラ-トルエンスルホン酸の塩化物27.2g (0.143mol) を、無水テトラヒドロフラン9.5リットル中、上記の通り調製した化合物B20g (0.13mol) の溶液に添加した。反応混合物を室温にて2時間攪拌し、0℃に冷却した。トリエチルアミン塩酸塩を濾過して分離し、濾液を8kPaの真空中、約50℃にて結晶化が開始するまで濃縮した。0℃まで冷却し、沈殿物をガラス濾過器で濾過して取り、氷温のテトラヒドロフランで洗浄した後、真空中、40℃にて乾燥させた。化合物C38.2gが白色固体の形態で得られ、融点は105から128℃ (分解) であった。

【0098】1lのメタノール中に上記の化合物C35g (0.113mol) の溶液を、2時間過熱還流した後、この溶液を蒸発乾燥させた。オイルが得られ、イソプロ

(25)

特開平11-263790

47

ビルエーテル100cm³を添加すると結晶化した。結晶をガラス濾過器で濾過して取り、イソプロパノールとヘキサンとの混合物で再結晶させた。40℃、真空中で乾燥させた後、1H-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール-5-チレート (化合物D) 19gが白色固体の形態で得られ、その融点は157℃であった。

【0099】 発煙硝酸8.9cm³を、5℃を越えることのないよう留意しつつ、約0から5℃にて、濃硫酸35cm³中に化合物D 19g (0.062mol) の溶液に添加した。反応混合物を引き続き室温まで加温し、4時間攪拌した後、粉砕した氷400g上にゆっくりと注いだ。析出する白色固体を濾過して取り、氷温水15cm³で2回洗浄し、真空中40℃にて乾燥させた。このように白色固体8.5gが得られ、これは化合物Eに相当し、そ

計算値

実測値

%

C

H

N

Cl

38.41

5.37

37.32

18.89

38.22

5.14

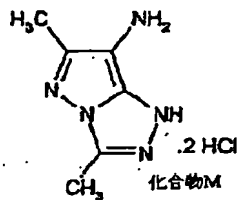
35.57

19.03

【0102】 (調製実施例B: 1H-7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール二塩酸塩の合成)

【0103】

【化20】



48

の融点は273℃であった。

【0100】 50%の水を含む木炭を担持する5重量%のパラジウム1.4gを、メタノール300cm³中に化合物E 8g (0.044mol) の溶液に添加した。懸濁液を、水素気圧13Barで温度70℃のハイドロゲネーター内に5時間おいた。ハイドロゲネーターの内容物を取り出し、ガラス濾過器で濾過した。次いで濾液を4Mの塩酸エタノール溶液100cm³に流し込んだ。エチルエーテル350cm³をこの溶液に添加し、生じた沈殿物を濾過して取り、エチルエーテル20cm³で2回洗浄し、真空中40℃にて乾燥させ、淡褐色の固体7.2gを得た。これは化合物Fに相当し、その融点は213℃であった。

【0101】 C, H, N, · HCl の元素分析の結果は下記の通りであった。

【0104】

【化21】

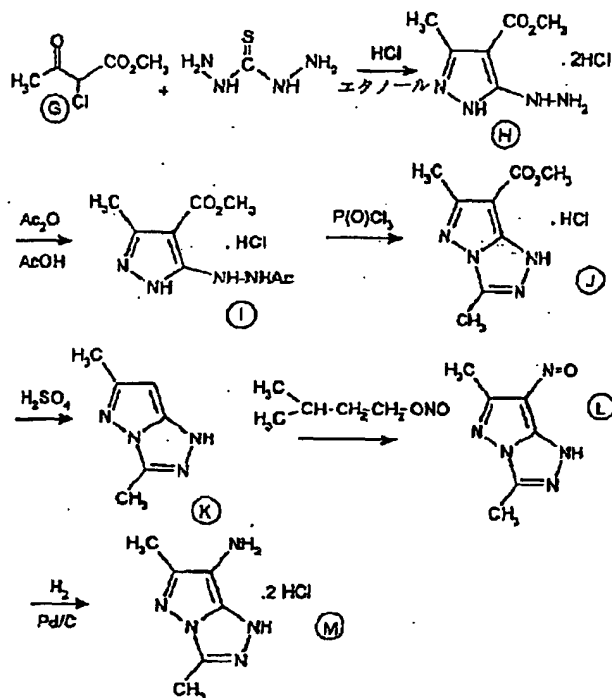
(26)

特開平 11-263790

50

49

合成経路



【0105】2-クロロアセト酢酸メチル（化合物G）113.5g（0.754mol）を80℃の温度で、エタノール2リットル及び12N塩酸700cm³中にチオカルバジド80g（0.754mol）の溶液に添加した。反応混合物を1時間加熱還流し、0℃に冷却した。生成した固体を濾過して取り、イソプロピルエーテル200cm³で2回洗浄した後、真空中40℃にて乾燥させた。該固体を、還流させたメタノール800cm³に溶解させ、溶液を0℃に冷却した。こうして生成した固体を濾過して取り、イソプロピルエーテル100cm³で2回洗浄し、真空中40℃にて乾燥させた。こうして淡褐色粉末12.65gが得られ、この粉末は化合物Hに相当し、その融点は199℃であった。

【0106】再結晶の濾液を半量に濃縮し、イソプロピルエーテル700cm³をこの濃縮物に添加した。こうして生成した固体を濾過して取り、イソプロピルエーテル100cm³で2回洗浄し、真空中40℃にて乾燥させた。こうして淡褐色粉末9.14gが得られ、この粉末は化合物Hに相当し、その融点は200℃であった。同様の操作を後段の濾液に再度行い、淡褐色固体6.9gが得られ、その融点は199℃で、化合物Hに相当するものであった。

【0107】酢酸無水物9.7cm³を、酢酸750cm³中

に化合物H25g（0.103mol）の懸濁液に添加した。反応混合物を1時間加熱還流した後、16℃に冷却した。白色沈殿物を濾過して取り、ジイソプロピルエーテル250cm³で洗浄し、真空中40℃で乾燥させた。こうして白色固体19gが得られ、この固体は化合物Iに相当し、216℃の融点を有していた。濾液を体積約30cm³に濃縮し、16℃に冷却した。アセトン15cm³とイソプロピルエーテル45cm³をこの溶液に添加した。沈殿物を濾過して取り、イソプロピルエーテル50cm³で2回洗浄し、真空中40℃にて乾燥させた。第二の生成物として、白色沈殿物4.7g得られ、この沈殿物は化合物Iに相当し、その融点は216℃であった。

【0108】ホスホニルクロライド22cm³を、室温にて、トルエン1.2リットル中に化合物I23g（0.092mol）の懸濁液に、激しく攪拌しつつ添加した。反応混合物を5時間加熱還流し、0℃に冷却した。得られた沈殿物を濾過して取り、ヘプタン200cm³で2回洗浄し、水銀柱40mmの圧力下、40℃にて乾燥させた。こうして黄色沈殿物11gが得られ、無水エタノール30cm³から再結晶して、融点192℃で化合物Jに相当する黄色粉末5gを生成した。

【0109】10N水酸化ナトリウム溶液1.7cm³を、温度5℃にて水20cm³中に化合物J3.8g

30

40

(27)

特開平11-263790

51

(0.016mol)の溶液に添加した。98%濃硫酸60cm³を、温度が7から10℃に保たれるよう留意しつつ、この溶液に添加した。次いで反応混合物を、1時間30分、100から120℃に加熱した。0℃に冷却した後、反応混合物を氷200gに注ぎ、温度が10℃を越えないように留意しつつ、10N水酸化ナトリウム溶液を使用してpHを8に調整した。

{0110} 次いで、水相を酢酸エチル300cm³で3回抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、体積約30cm³まで濃縮した。得られた黄色沈殿物を濾過して取り、ヘプタン50cm³で2回洗浄した後、真空中40℃にて乾燥させた。こうして黄色粉末1.2gが得られ、この粉末は化合物Kに相当し、その融点は118℃であった。

{0111} 4Nの塩酸を、イソプロパノール20cm³と無水エタノール20cm³中に化合物K1g(7.3mmol)の溶液に、溶液のpHが5になるまで添加した。反応混合物を5℃に冷却し、硝酸イソペンチル1cm³を添加した。反応混合物の温度を25℃とした。1時間攪拌した後、反応混合物を0℃に冷却し、沈殿物を濾過して

%

計算値

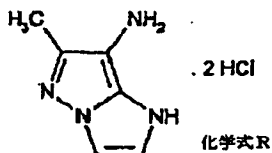
実測値

	C	H	N	Cl
計算値	29.77	5.41	28.93	29.29
実測値	29.07	5.19	28.04	29.48

{0114} (調製実施例C: 1H-7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1,5-a]イミダゾール二塩酸塩Bの合成)

{0115}

{化22}



52

取り、ジイソプロピルエーテルで洗浄し、真空中30℃にて乾燥させた。こうして淡褐色固体1.2gが得られ、この固体は化合物Lに相当し、210℃の融点を有していた。

{0112} 50%の水を含む木炭を担持する5重量%のバラジウム0.4gを、メタノール200cm³中に化合物L1g(6mmol)の溶液に添加した。懸濁液を、水素気圧3.5Barで温度30℃のハイドロゲネーター内に1時間おいた。ハイドロゲネーターの内容物を取り出し、濾過した。濾液を、ジイソプロピルエーテル200cm³及び5Mの塩酸エタノール溶液10cm³を含む溶液に流し込んだ。生じた沈殿物を濾過して取り、ジイソプロピルエーテルで洗浄し、真空中40℃にて乾燥させた。明るい淡褐色粉末0.9gが得られ、この粉末は化合物Mに相当し、206℃の融点を有していた。また、これは上記命名法により、7-アミノ-8,6-ジメチルピラゾロ[3,2-c]-1,2,4-トリアゾール二塩酸塩と命名される。

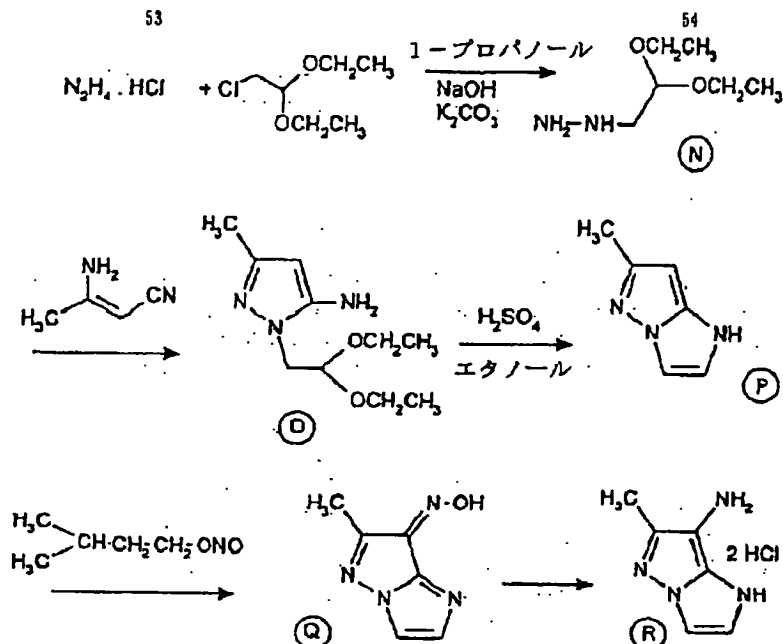
{0113} C₁₁H₁₁N₅・2HCl・H₂Oの元素分析の結果は下記の通りであった。

{0116}

{化23}

(28)

特開平11-263790



【0117】ヒドラジン塩酸塩68.5g(1.0mol)を、25℃のn-プロパノール6リットル中に水酸化ナトリウム41.0gの溶液に添加した。1時間攪拌した後、炭酸カリウム45.2g(3.27mol)を室温にて導入し、続いてクロロアセトアルデヒド=ジエチル=アセタール1kgを導入した。反応混合物を沸点で40分間加熱した後、5℃に冷却した。沈殿した塩を濾過して取り、無水エタノール200cm³で2回洗浄した。濾液とエタノール相との混合物を黄色オイルが得られるまで濃縮した。このオイルを、1.3Paの圧力下、温度78-82℃にて蒸留した。無色のオイル44.6gが単離され、このオイルは化合物Nに相当した。

【0118】予めn-ペンタノール200cm³で希釈した化合物N14.8g(0.1mol)を、25℃にて、n-ペンタノール100cm³中に3-アミノクロトニトリル8.2g(0.1mol)の溶液に添加した。反応混合物を5時間加熱還流した後、濃縮し、5.3kPaの圧力下で蒸留し、n-ペンタノールを除去した。得られた褐色オイルを続けて3Paの真空下、117-119℃にて蒸留し、暗黄色オイルを単離した。こうして17.8gのオイルが得られ、このオイルは化合物Oに相当した。

【0119】20%硫酸水溶液200cm³を、室温にて、無水エタノール300cm³中に17g(0.08mol)の化合物Oの溶液に添加した。次いで反応混合物を3時間加熱還流した後、5℃に冷却した。反応混合物のpHを、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を使用してpH8に調整した。硫酸ナトリウム塩を反応混合物から濾過して取り、濾液を濃縮し、エタノールを除去した。こ

うして得られた水相を酢酸エチル300cm³で3回、次に割合が90/10の酢酸エチル/メタノール混合物300cm³で抽出した。混合有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮乾燥させた。続いて、得られた橙色固体をヘプタン200cm³中で撚り、濾過して取り、ヘプタン50cm³で洗浄した後、真空中40℃にて乾燥させた。こうして橙色の固体9.8gが得られ、この固体は化合物Pに相当し、138℃の融点を有していた。

【0120】12Nの塩酸を、5℃にて、無水エタノール100cm³中に化合物P2g(0.016mol)の溶液に、反応混合物のpHが5-6となるまで添加した。この溶液に硝酸イソamil2.2cm³(0.016mol)を5℃にて添加し、反応混合物の温度を約20℃まで徐々に上昇させた。1時間攪拌した後、懸濁液を5℃にまで冷却し、沈殿物を濾過して取り、ヘプタン200cm³で2回洗浄した後、真空中35℃にて乾燥させた。こうして赤褐色固体が得られ、この固体は化合物Qに相当し、216℃の融点を有していた。

【0121】50%の水を含む木炭を担持する5重量%のパラジウム0.3gを、メタノール150cm³中に化合物Q1g(6.66mmol)の溶液に添加した。懸濁液を、水素気圧1.5Barで温度30℃のハイドロゲネーター内に1時間半おいた。ハイドロゲネーターの内容物を取り出し、濾過した。濾液をイソプロピルアルコール100cm³と5M塩酸エタノール溶液100cm³を含む溶液に流し込んだ。濾液を還元生成物の結晶化が開始される体積にまで濃縮した。その後懸濁液を氷温に冷却し、沈殿物を濾過して取り、氷温のイソプロパノールで洗浄

(29)

特開平11-263790

55

56

し、真空中40℃にて乾燥させた。明るい淡褐色の固体0.55gを得た。これは化合物Rに相当し、その分解温度は230から250℃であった。上記の命名法により、7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]イミダゾ

ール二塩酸塩と命名される。

[0122] C₁₁H₁₁N₅・2HClの元素分析の結果は下記の通りであった。

	%	C	H	N	Cl
計算値		34.47	4.82	26.80	33.91
実測値		33.99	4.84	25.69	35.08

[0123] 《染色実施例》

成物を調製した。

(実施例1: アルカリ性媒体中での染色) 下記の染色組

- ・7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール二塩酸塩-水和物 (化学式 (I) の化合物) 0.672g
- ・レゾルシン 0.330g
- ・ベンジルアルコール 2g
- ・エチレンオキシド 6molを有するポリエチレングリコール 3g
- ・エタノール 18g
- ・Seppic社製、"Oramix CG100 (登録商標)" の名で市販の (C₁₁-C₁₃) アルキルポリグリコシド、クエン酸アンモニウムで緩衝した活性物質の60%水溶液として 6g
- ・NH₃を20%含有するアンモニア水溶液 10g
- ・メタ亜硫酸水素ナトリウム 0.208g
- ・金属イオン封鎖剤

適量

・脱イオン水 100gとする残量

[0124] 使用時に、上記染色組成物を、過硫酸アンモニウム6×10⁻³mol%を含む水溶液を含む酸化組成物と等重量で混合した。得られた混合物は、約9.7のpHを示し、これを90%の白製を含む天然の白製混じりの髪の毛に30分間適用した。続いて髪を濯ぎ、通常のシャンプーで洗浄し、乾燥させた。髪は、紅色を帯

びた灰色に染められた。

[0125] (実施例2及び3: アルカリ性媒体中での染色) 下記の染色組成物を調製した (含有量はグラムで表示)。

[0126]

[表1]

実施例	2	3
7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール・2HCl (化学式 (I) の化合物)	1.43	-
7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール・2HCl・H ₂ O (化学式 (I) の化合物)	-	1.12
共通染色媒体 No. 1	(*)	(*)
脱イオン水	100gとする残量	100gとする残量

[0127]

(*) 共通染色媒体No. 1:

- ・ベンジルアルコール 3g
- ・エチレンオキシド 6molを有するポリエチレングリコール 4.5g
- ・エタノール 15g
- ・Seppic社製、"Oramix CG100 (登録商標)" の名で市販の (C₁₁-C₁₃) アルキルポリグリコシド、クエン酸アンモニウムで緩衝した活性物質の

(30)

特開平11-263790

57

58

60%水溶液として

9g

・アンモニア性緩衝剤 (1M NH_4OH / 1M NH_4Cl) 24g

【0128】これらの組成物は約9.5のpHを示し、これを90%の白髪を含む天然の白髪混じりの髪の毛に30分間適用した。環境中の酸素以外にいかなる酸化剤も使用することなく着色を得た。続いて髪を濯ぎ、通

常のシャンプーで洗浄し、乾燥させた。髪は、下記の表に示す色合いに染められた。

【0129】

【表2】

実施例	得られた色合い
2	抑えた色調の紅色を帯びた赤
3	銅色を帯びた金色

【0130】(実施例4: 中性媒体中での染色) 下記の染色組成物を調製した。

・7-アミノ-3, 6-ジメチルピラゾロ[3, 2-c]-1, 2, 4-トリアゾール2

$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (化学式 (I) の化合物) 1.12g

・ベンジルアルコール 3g

・シロキシド 6molを有するポリエチレングリコール 4.5g

・エタノール 16g

・Seppic社製、"Oramix CG100 (登録商標)" の名で市販の (C_{18} - C_{18}) アルキルポリグリコシド、クエン酸アンモニウムで緩衝した活性物質の60%水溶液として

9g

・リン酸塩緩衝剤

(1.5M K_2HPO_4 / 1M KH_2PO_4) 24g

・脱イオン水

100gとする残量

【0131】これらの組成物は約7のpHを示し、これを90%の白髪を含む天然の白髪混じりの髪の毛に30分間適用した。環境中の酸素以外にいかなる酸化剤も使用することなく着色を得た。続いて髪を濯ぎ、通常のシャンプーで洗浄し、乾燥させた。髪は、金色を帯びた銅色に染められた。

【0132】(実施例5及び6: アルカリ性媒体中での染色) 下記の染色組成物を調製した (含有量はグラムで表示)。

【0133】

【表3】

実施例	5	6
7-アミノ-2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール- HCl (化学式 (I) の化合物)	0.726	0.726
2-メチル-5-アミノフェノール(カブラー)	0.369	-
メタ-アミノフェノール	-	0.327
共通染色媒体 No. 2	(**)	(**)
脱イオン水	100gとする残量	100gとする残量

【0134】

(**) 共通染色媒体 No. 2:

・エタノール 30g
・酢酸アンモニウム 0.8g
・メタ亜硫酸水素ナトリウム、35%水溶液として 1.3g

(31)

特開平11-263790

59

60

・NH₃を20%含有するアンモニア水溶液

pH10とする量

【0135】使用時に、実施例5の染色組成物を、pH3である20体積の過酸化水素水溶液（6重量%）と等重量で混合した。得られた混合物は、約9.9のpHを示した。使用時に、実施例6の染色組成物を、過硫酸アンモニウム 6×10^{-4} mol%を含む水溶液と等重量で混合した。得られた混合物は、約9.7のpHを示した。

天然の白髪混じりの髪の毛に30分間適用した。続いて髪を濯ぎ、通常のシャンプーで洗浄し、再度濯いだ後、乾燥させた。髪は、下記の表に示す色合いに染められた。

【0137】

【表4】

【0136】得られた各混合物を、90%の白髪を含む

実施例	得られた色合い
5	サーモン
6	フューシャ

【0138】（実施例7から12：酸性媒体中での染色）下記の染色組成物を調製した（含有量はグラムで表示）。

【0139】

【表5】

実施例	7	8	9	10	11	12
7-アミノ-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール・HCl (化学式(1)の化合物)	0.726	0.726	-	-	-	-
1H-7-アミノピラゾロ[1,5-a]イミダゾール・2HCl (化学式(1)の化合物)	-	-	0.585	0.365	0.585	-
1H-7-アミノ-6-メチルピラゾロ[1,5-a]イミダゾール・2HCl (化学式(1)の化合物)	-	-	-	-	-	0.627
2,4-ジアミノフェノキシエタノール =ジヒドロクロリド (カプラー)	0.723	-	0.723	-	0.723	0.723
2-メチル-5-アミノフェノール (カプラー)	-	0.369	-	-	-	-
メタ-アミノフェノール (カプラー)	-	-	-	0.327	-	-
共通染色媒体No. 8	(**)	(***)	(***)	(***)	(***)	(***)
脱イオン水	100gとする数量	100gとする数量	100gとする数量	100gとする数量	100gとする数量	100gとする数量

【0140】

(**) 共通染色媒体No. 3:

・エタノール 20g
・K₂HPO₄/KH₂PO₄ (1.5M/1M) 緩衝剤 10g
・メタ亜硫酸水素ナトリウム、50%水溶液として 1.3g

【0141】使用時に、実施例7、8及び10から12の染色組成物を、20体積の過酸化水素水溶液（6重量%）と等重量で混合した。使用時に、実施例9の染色組成物を、過硫酸アンモニウム 6×10^{-4} mol%を含む水溶液と等重量で混合した。

天然の白髪混じりの髪の毛に30分間適用した。続いて髪を濯ぎ、通常のシャンプーで洗浄し、再度濯いだ後、乾燥させた。髪は、下記の表に示す色合いに染められた。

【0143】

【表6】

【0142】得られた各混合物を、90%の白髪を含む

(32)

特開平11-263790

実施例	染色 pH	得られた色合い
7	6.4 ± 0.3	紫色
8	5.1 ± 0.2	ピンク色を帯びた モレシ
9	3.2 ± 0.2	紫を帯びた灰色
10	6.2 ± 0.2	銅色を帯びた赤
11	5.5 ± 0.2	深い紫色
12	5.5 ± 0.2	深い紫色